

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212128

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

G02F 1/37  
H01S 3/108

(21)Application number : 10-010891

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 23.01.1998

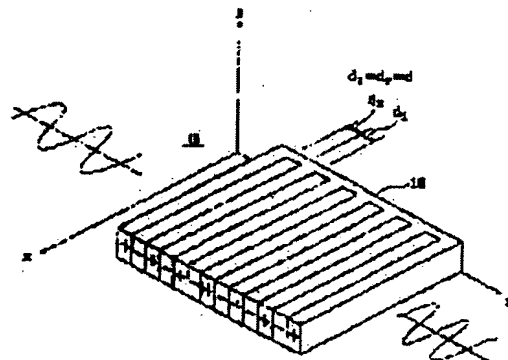
(72)Inventor : KOMATSU RYUICHI  
UEOKA YASUSHIGE

## (54) WAVELENGTH CONVERTING ELEMENT, PRODUCTION THEREOF AND SOLID LASER DEVICE USING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To convert the wavelength of incident light with high efficiency while generating the phenomenon of QPM through a constant dielectric composed of crystal, which is not a ferroelectric, by forming the crystal, which has a positive polarity in prescribed direction, so as to form polysynthetic twin structure periodically alternating positive polarity and negative polarity for specified width.

**SOLUTION:** A crystal 10 having the positive polarity in the prescribed direction is formed so as to form the polysynthetic twin structure periodically alternating the positive polarity and negative polarity for width (d) expressed by the equality of  $d = m\lambda / (n2\omega - n\omega)$ . Then, laser light, which is amplified on the xy plane of the crystal 10 and made incident vertically to polarity direction, is defined as incident light. In the equality, (m) is a degree,  $n2\omega$  is a refractive index at the time the wavelength of  $\lambda/2$ , and  $n\omega$  is a refractive index at the time of the wavelength of  $\lambda$ . When the laser light is amplified on the xy plane of the crystal 10 of the polysynthetic twin structure and made incident to the crystal 10 vertically to the polarity direction, this laser can be emitted while converting its wavelength by half.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-212128

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 2 F 1/37

G 0 2 F 1/37

H 0 1 S 3/108

H 0 1 S 3/108

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-10891

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 小松 ▲隆▼一

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 植岡 康茂

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 波長変換素子及びその製造方法並びにこれを用いた固体レーザー装置

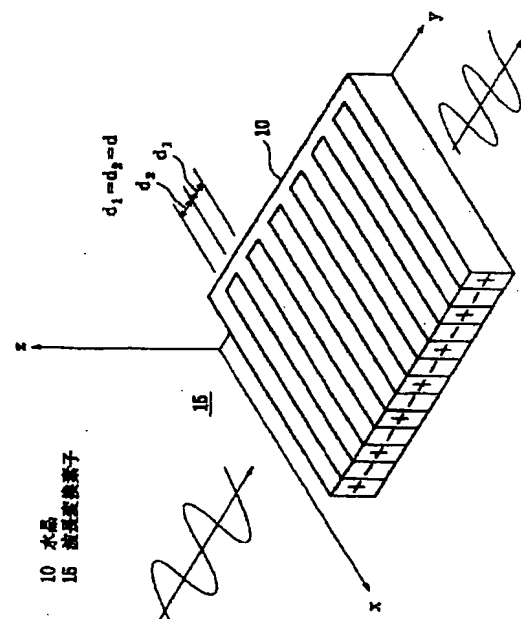
(57) 【要約】

【課題】 強誘電体でない水晶からなる常誘電体により、QPMの現象を生じさせ、入射光の波長を高効率で波長変換させる。

【解決手段】 所定方向に正の極性を有する水晶10が次の式(1)で表される幅dで周期的に正負の極性が交番する集片双晶構造をなすように形成され、水晶10のx y平面で振幅しかつ上記極性方向に対して垂直に入射するレーザー光を入射光とすることを特徴とする波長変換素子15である。

$$d = m\lambda / (n_2\omega - n\omega) \quad \dots\dots\dots (1)$$

但し、mは次数、 $n_2\omega$ は $\lambda/2$ の波長ときの屈折率、 $n\omega$ は $\lambda$ の波長ときの屈折率である。波長変換素子15は水晶のx y平面で振幅しかつ極性方向に対して垂直なレーザー光を入射させると、このレーザー光の波長を半分に変換して出射する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の方向に正の極性を有する水晶(10)が次の式(1)で表される幅(d)で周期的に正負の極性が交番する集片双晶構造をなすように形成され、前記水\*

$$d = m\lambda / (n_2\omega - n\omega) \quad \dots\dots\dots (1)$$

但し、mは次数、 $n_2\omega$ は $\lambda/2$ の波長ときの屈折率、 $n\omega$ は $\lambda$ の波長ときの屈折率である。

【請求項2】 所定の方向に極性を有する水晶(10)の表面を研磨する工程と、  
前記研磨した水晶(10)の表面にNiCr膜又はNi膜(11b)を形成する工程と、  
前記膜の除去部分(11a)の幅( $d_1$ )及び膜の残存部分(11b)の膜の幅( $d_2$ )がそれぞれ次の式(2)で表される値を有\*

$$d_1 = d_2 = m\lambda / (n_2\omega - n\omega) \quad \dots\dots\dots (2)$$

但し、mは次数、 $n_2\omega$ は $\lambda/2$ の波長ときの屈折率、 $n\omega$ は $\lambda$ の波長ときの屈折率である。

【請求項3】 請求項1記載の波長変換素子(15)を用いた固体レーザ装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水晶双晶からなる波長変換素子及びその製造方法に関する。更に詳しくは高出力が可能なYAGレーザ等の赤外の固体レーザと組合せることにより、この固体レーザの波長を緑色から青色又は紫外域までの波長に変換する波長変換素子及びその製造方法並びにこれを用いた固体レーザ装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】この種の波長変換素子は非線形光学結晶からなる。この非線形光学現象は、強いレーザ光の電磁界と媒体との相互作用によって生じる現象で、強い光に対して媒体の応答が比例しなくなり、非線形が現われるものである。入射光をどのくらいの効率で波長変換するかは、非線形定数の大きさと見積られる。そのためこの非線形定数の大きな材料の探索が世界的に広範に行われている。一方、非線形光学結晶の屈折率は波長分散があるために、基本波の速度と第2高調波の速度が等しくないので、基本波に対して第2高調波には位相差が現われる。このために結晶内では、光路に沿って発生する第2高調波の合成波は周期関数となる。従って、結晶端で発生した第2高調波と、結晶端からある距離xで発生した第2高調波との間は、 $\pi$ の位相差を持つ距離xが存在する。この距離xの長さをコヒーレント長という。

【0003】このコヒーレント長を超えると、合成高調波の強度は減少し、この周期で増減を繰り返すことになる。この現象を利用して、アームストロング(Armstrong)等は、この周期毎に非線形光学定数の符号を反転させ、第2高調波の位相を反転させれば高効率になることを提案した。即ち、コヒーレント長で非線形光学定数の符号が反転するように分極方向が反転する結晶を積層さ

\* 晶(10)のxy平面で振幅しかつ前記極性方向に対して垂直に入射するレーザ光を入射光とすることを特徴とする波長変換素子。

※ するように前記NiCr膜又はNi膜(11)を前記極性方向に平行な縞状にパターン化する工程と、  
前記膜をパターン化した水晶(10)をこの水晶の相転移温度未満の温度で熱処理することによりこの水晶の集片双晶構造を作り出す工程と、  
前記集片双晶構造を作り出した水晶(10)の表面に残存する縞状のNiCr膜又はNi膜(11b)を除去する工程とを含む波長変換素子の製造方法。

せれば、コヒーレント長からの第2高調波の強度を増大させることが可能になる。このコヒーレント長の寸法は $10\mu\text{m}$ 程度である。また結晶内にこのような周期で非線形光学定数の符号が反転するものを作成することは、実際には不可能と考えられていた。しかしながら、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、KTPなどのような強誘電体酸化物単結晶の互いに180度結晶のC'の向きが変化している分極を、この周期で作成できることが明らかになってから、活発に研究されるようになってきた。このような互いに分極方向を180度回転させた方式の波長変換を、疑似位相整合(QPM; Quasi-phase Matching)による波長変換と呼ぶ。このQPMの特徴には、①周期長の設定により位相整合波長を自由に設定できること、②複数の周期を作り出すことにより位相整合波長域を広げること、③位相整合に必要な温度許容幅は2倍以上に大きくなること、④バルク状でも光導波路状でも使用できること、更に⑤非線形光学定数 $d_{eff}$ を用いることなどが挙げられる。

【0004】従来、本出願人は、この種の波長変換素子として、常誘導体結晶のC軸方向の螺旋軸の回転の違いによる右手系の結晶と左手系の結晶とが交互に積層してある、四ほう酸リチウム単結晶に代表される非線形光学素子を提案した(特開平9-197455)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、上記特開平9-197455号公報の中で、この非線形光学素子として、常誘導体である水晶にも適用し得ることを示唆したが、水晶においてそのC軸方向の螺旋軸の回転の違いによる右手系の結晶と左手系の結晶とを交互に積層することが不可能であった。本発明の目的は、強誘導体でない水晶からなる常誘導体により、QPMの現象を生じさせ、入射光の波長を高効率で波長変換することができ波長変換素子及びその製造方法並びにこれを用いた固体レーザ装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、

図1に示すように所定の方向に正の極性を有する水晶10が次の式(1)で表される幅dで周期的に正負の極性が交番する集片双晶構造をなすように形成され、水晶1\*

$$d = m\lambda / (n_z \omega - n \omega) \quad \cdots \cdots (1)$$

但し、mは次数、 $n_z \omega$ は $\lambda/2$ の波長ときの屈折率、 $n \omega$ は $\lambda$ の波長ときの屈折率である。上記集片双晶構造の水晶10に対して、この水晶のxy平面で振幅しかつ極性方向に対して垂直なレーザ光を入射させると、このレーザ光の波長を半分に交換して出射する。

【0007】また請求項2に係る発明は、図3に示すように所定の方向に正の極性を有する水晶10の表面を研磨する工程と、この研磨した水晶10の表面にNiCr膜又はNi膜11を形成する工程と、この膜の除去部分※

$$d_1 = d_2 = m\lambda / (n_z \omega - n \omega) \quad \cdots \cdots (2)$$

但し、mは次数、 $n_z \omega$ は $\lambda/2$ の波長ときの屈折率、 $n \omega$ は $\lambda$ の波長ときの屈折率である。表面にNiCr膜又はNi膜11をパターン化した水晶10をこの水晶の相転移温度未満の温度で熱処理することにより幅 $d_1$ 、 $d_2$ で周期的に正負の極性が交番するようになり、容易に本発明の波長変換素子15を作ることができる。なお、上記式(1)及び(2)の次数のmは奇数(通常、1である)である。これは幅d( $d_1$ 、 $d_2$ も同じ)が常に $\lambda / (n_z \omega - n \omega)$ の奇数倍になっていれば第2高調波(SHG)が発生することによる。

【0008】更に請求項3に係る発明は、図4及び図5に示すように請求項1記載の波長変換素子15を用いた固体レーザ装置である。例えば、請求項1記載の波長変換素子15と高出力が可能なYAGレーザ等の赤外の固体レーザ16を組合せることにより、この固体レーザ16の波長を緑色から青色又は紫外域までの波長に変換することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。本発明の波長変換素子に用いられる水晶は、強誘導体でない常誘導体であるが、圧電性を有するため、非線形性が現れる。また水晶は四ほう酸リチウム単結晶等と比べて、緑色から青色又は紫外域までの広い範囲で波長変換できる上、耐湿性に優れる。更に水晶は緑色から青色又は紫外域までの波長の光に対して透明であり、光損傷に強く、高品質な結晶も容易に育成できる特長がある。この波長変換素子を製造するには、所定の方向に正の極性を有する水晶を用意する。水晶はそのz軸に対するカット方向により図2に示すATカット水晶( $\phi = +35^\circ 18'$ )、BTカット水晶( $\phi = -49^\circ 8'$ )、CTカット水晶( $\phi = +37^\circ 40'$ )、DTカット水晶( $\phi = -52^\circ 30'$ )、ETカット水晶( $\phi = +66^\circ$ )等があり、またカット面がxy平面に平行な図1に示すZカット水晶や、カット面がxz平面に平行なYカット水晶があるが、いずれの水晶でもよい。この水晶は、フォトリソグラフィ法又はエレクトロ

\*0のxy平面で振幅しかつ上記極性方向に対して垂直に入射するレーザ光を入射光とすることを特徴とする波長変換素子である。

※11aの幅 $d_1$ 及び膜の残存部分の膜11bの幅 $d_2$ がそれぞれ次の式(2)で表される値を有するように上記NiCr膜又はNi膜11を上記極性方向に平行な縞状にパターン化する工程と、この膜をパターン化した水晶10をこの水晶の相転移温度未満の温度で熱処理してこの水晶の集片双晶構造を作り出す工程と、この集片双晶構造を作り出した水晶10の表面に残存する縞状のNiCr膜又はNi膜11bを除去する工程とを含む波長変換素子15の製造方法である。

ンビーム法を用いて前述した式(1)で表される幅d( $=d_1=d_2$ )で周期的に極性軸の正負の方向が交番する集片双晶構造をなすように形成される。

【0010】次に、フォトリソグラフィ法による集片双晶構造を有する水晶の製造方法について述べる。図3に示すように、水晶10の表面を研磨した後、この表面に厚さ0.1 $\mu$ m $\sim$ 1 $\mu$ m程度のNiCr膜又はNi膜11を蒸着等により形成する(図3(a))。この膜の上に感光性樹脂を塗布してフォトリソ膜12を形成する。次に転写したいパターンを焼付けたフォトマスク13をこの水晶上に合わせる。このパターンは幅 $d_1$ の感光したい部分と幅 $d_2$ のマスキングしたい部分とが交互になるように縞状をなし、この縞が水晶10のもつ極性方向に平行になるように位置合わせする。ここで $d_1$ と $d_2$ は相等しい。 $d_1$ と $d_2$ は前述した式(2)から導き出される幅である。次いでマスク13の上から紫外線14を照射する(同(b))。紫外線14の照射によりマスクの白い部分の下のリソ膜12のみが感光する。エタノール等の溶剤により感光したリソ膜部分を除去し、それ以外の部分12aを残存させる(同(c))。次いでHCl等の酸性水溶液又はNaOH等のアルカリ性水溶液でエッチングしてリソ膜で覆われていないNiCr膜又はNi膜11を除去し、更に残存していたリソ膜12aも除去する。これにより幅 $d_1$ を有する膜の除去部分11aと、幅 $d_2$ の膜の残存部分11bとが交互に形成された縞状のパターンが水晶10の表面に形成される(同(d))。更に続いて、水晶の相転移温度未満の500 $\sim$ 580 $^\circ$ Cの温度で10分間程度熱処理する。この熱処理により膜の残存部分11bの直下の水晶はその極性が正( $x^+$ )から負( $x^-$ )に変化する。この極性の変化は膜の熱膨張係数と水晶の熱膨張係数の違いにより起ると考えられている(同(e))。最後に膜の残存部分11bを除去して本発明の波長変換素子15を得る。

【0011】図1はx軸方向に極性を有するZカット水晶10の例を示し、この水晶10を正負の極性が交番す

る集片双晶構造にすることにより波長変換素子15が作られる。この波長変換素子の入射光は水晶10のxy平面で振幅しかつx軸に垂直に入射するようになっている。図2はx軸に垂直な方向に極性を有するATカット水晶10の例を示し、この水晶10を正負の極性が交番する集片双晶構造にすることにより波長変換素子15が作られる。この波長変換素子15の入射光は水晶10のxy平面で振幅しかつx軸に平行に入射するようになっている。こうした集片双晶構造の水晶10からなる波長変換素子15に対して、この水晶のxy平面で振幅しかつ極性方向に対して垂直なレーザ光を入射させると、前述したQPMの現象が起こり、このレーザ光の波長を半分に交換して出射することができる。

【0012】本発明の波長変換素子と組合わせるレーザとしては、Nd:YAGレーザ、dye(色素)レーザ、Ti:サファイヤレーザ等の1064nm~300nmの波長のレーザが挙げられる。図4に示すように、Nd:YAGレーザ16の後段に2つの波長変換素子15、15を配置することにより、Nd:YAGレーザの波長1064nmの1/4である、コヒーレンスの高い4倍波(266nm)の波長の光を作り出すことができる。また図5に示すように、Nd:YAGレーザ16の後段に3倍波発生ユニット17及び1個の波長変換素子15をこの順で配置することにより、Nd:YAGレーザの波長1064nmの1/6である、コヒーレンスの高い6倍波(177nm)の波長の光を作り出すことができる。これらの4倍波(266nm)及び6倍波(177nm)の波長の光は、KrFエキシマレーザ(248nm)よりも短波長である。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

<実施例1>Nd:YAGレーザと組合せて、このレーザ光(波長1064nm)を入射光とする波長変換素子を作製した。先ず水晶として3mm×3mm×0.5mmのx軸に垂直な方向に極性を有する、図2に示すATカット水晶を用いた。図3に示すフォトリソグラフィ法によりNiCr膜11を極性方向に平行な縞状にパターン化した後、550℃で10分間熱処理することにより、幅dで周期的に正負の極性が交番する集片双晶構造の水晶10を作製し、残存するNiCr膜11bを除去して波長変換素子15を得た。この波長変換素子15の幅dは、 $m=1$ 、 $\lambda=1064\text{nm}$ 、屈折率 $n_o=1.5305$ 、及び屈折率 $n_e=1.5468$ を前述した式(1)に代入することにより、 $d\approx 65.3\mu\text{m}$ として得られた。Nd:YAGレーザの後段に1個の上記波長変換素子を配置して、Nd:YAGレーザから発せられたレーザ光を水晶のxy平面で振幅しかつx軸に平

行になるように調整してこの波長変換素子に入射させた。レーザ光の周波数が10Hz、パワーが100mJであるとき、波長変換素子から波長532nmの緑色光が5mJのパワーで得られた。

【0014】<実施例2>図5に示す固体レーザ装置に適する波長変換素子15を作製した。この波長変換素子15の幅dは、 $m=1$ 、 $\lambda=355\text{nm}$ 、屈折率 $n_o=1.567$ 、及び屈折率 $n_e=1.68$ を前述した式(1)に代入することにより、 $d\approx 3.14\mu\text{m}$ として得られた。この幅dの値以外は、実施例1と同様にして波長変換素子を得た。Nd:YAGレーザ16の後段に3倍波発生ユニット17及び1個の上記波長変換素子15をこの順で配置した後、波長変換素子15に周波数が10Hz、パワーが500mJのレーザ光を入射させると、この波長変換素子15から波長177.5nmの紫外レーザ光が1mJのパワーで得られた。

【0015】

【発明の効果】以上述べたように、従来、波長変換が不可能と考えられていた水晶を、本発明の集片双晶構造にすることにより、この水晶でQPMの現象を生じさせ、入射光の波長を高効率で波長変換することができる。例えば入射光をNd:YAGレーザの波長1064nmのレーザ光とすれば、本発明の波長変換素子でこのレーザ光を4倍波(266nm)及び6倍波(177nm)の波長に変換できる。これらの変換した波長は、KrFエキシマレーザ(248nm)よりも短波長となる。

【0016】従って、既に大出力の装置が開発されている赤外レーザのレーザ光を本発明の波長変換素子に入射して、この波長変換素子から4倍波ないし6倍波の波長の光を作り出すことができれば、紫外線領域又はそれに近い領域のレーザ光を容易に得られる。このレーザ光を、マーキング、リソグラフィ、各種半導体プロセス、医療などの多様な分野への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の波長変換素子の構成図。

【図2】本発明の別の波長変換素子の構成図。

【図3】その波長変換素子の製造工程を示す図。

【図4】その波長変換素子を用いた固体レーザ装置の構成図。

【図5】その波長変換素子を用いた別の固体レーザ装置の構成図。

【符号の説明】

10 水晶

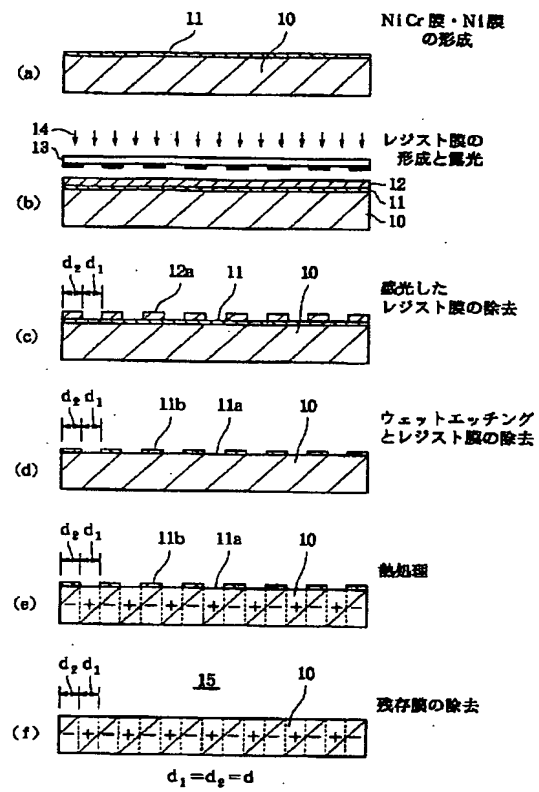
11 NiCr膜又はNi膜

11a 膜の除去部分

11b 膜の残存部分

15 波長変換素子

【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**